Lustrous concentrate useful as an additive to give stable cosmetic or pharmaceutical preparations contains a wax and a nonionic and/or amphoteric surfactant

Patent Number: DE10102005

International patents classification: A61K-007/00 A61K-007/21 A61K-007/06 A61K-007/50 A61K-009/10 A61K-047/44 C11D-001/68 C11D-001/72 C11D-001/722 C11D-001/72 001/90 C11D-001/94 C11D-003/20 C11D-003/32 C11D-017/08

DE10102005 A NOVELTY - A lustrous concentrate comprises (by wt):

(A) a wax of which at least 15% is amorphous and up to 85% is crystalline (30-60%);

(B) nonionic and/or amphoteric surfactant (5-25%); and

(C) water (balance).

USE - Claimed uses are at 0.25-6 wt.% in cosmetics or pharmaceutical preparations and in stabilizing oils. A typical use is in hair shampoos. ADVANTAGE - The concentrates can be added to oil-containing cosmetics or to pharmaceutical compositions regardless of the concentrate's particle size to give a stable product which is resistant to separation or viscosity decrease on storage at high temperatures, this being achieved without the need for a polymer additive or inorganic carrier. Furthermore, the addition can be made in the cold. (Dwg.0/0)

• <u>Publication data</u>:

<u>Patent Family</u>: DE10102005 A1 20020725 DW2003-56 A61K007/00 15p * AP: 2001DE-1002005 20010118

WO200256839 A2 20020725 DW2003-56 A61K-007/00 Ger AP: 2002WO-EP00125 20020109 DSNW: BR JP KR US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NI. PT SE TR

A2 20031210 DW2003-82 A61K-007/00 Ger FD: EP1367981 Based on WO200256839 AP: 2002EP-0708264 20020109; 2002WO-EP00125 20020109 DSR: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

US20040086470 A1 20040506 DW2004-30 A61K-007/21 AP: 2002WO-EP00125 20020109; 2003US-0250813 20031223

JP2004523519 W 20040805 DW2004-51 A61K-007/00 65p FD: Based on WO200256839 AP: 2002JP-0557349 20020109; 2002WO-EP00125 20020109

Priority nº: 2001DE-1002005 20010118

· Accession codes:

Accession No : 2003-588669 [56]

Sec. Acc. nº CPI: C2003-159674

Covered countries: 24 Publications count: 5

· Derwent codes : Manual code : CPI: A12-V01 A12-V04 B07-A02 B10-A07 B10-D01 B10-E04C

B10-E04D B10-G02 B14-R02 D08-B D08-

B04 E07-A02D E10-A07 E10-E04H E10-E04J E10-E04K E10-F02C E10-G02 E10-H01D E10-H01E Derwent Classes: A96 B07 D21 E19 Compound Numbers: 0075-07101-K 0075-07101-M 0075-07102-K 0075-07102-M 0075-07103-K 0075-07103-M 0075-07104-K 0075-07104-M 0075-07105-K 0075-07105-M 0075-07108-K 0075-07108-M 0075-07107-K 0075-07107-M 0075-07106-K 0075-07106-M 0075-07109-K 0075-07109-M R00113-K R00113-M R06091-K R06091-M R00420-K R00420-M R00930-K R00930-M R00822-K R00822-M RA0RR0-K RA0RR0-M RA2CDG-K RA2CDG-M RA6A5T-K RA6A5T-M R02053-K R02053-M R01540-K R01540-M RA0M1F-K RA0M1F-M R15725-K R15725-M R10262-K R10262-M R10072-K R10072-M R09378-K R09378-M RA7SE6-K RA7SE6-M R16102-K R16102-M 0075-07101-K 0075-07101-M 0075-07102-K 0075-07102-M 0075-07103-K 0075-07103-M 0075-07104-K 0075-07104-M 0075-07105-K

0075-07105-M 0075-07108-K 0075-07108-M 0075-07107-K 0075-07107-M 0075-07106-K 0075-07106-M 0075-07109-K 0075-07109-M R00113-K R00113-M

• Patentee & Inventor(s):

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG (KOES/) KOESTER J (NIEE/) NIEENDICK C (COGN-) COGNIS DEUT GMBH Inventor(s): KOESTER J; NIEENDICK C

· Update codes :

Basic update code:2003-56 Equiv. update code: 2003-56; 2003-82;

2004-30; 2004-51

This Page Blank (uspto)

R06091-K R06091-M R00420-K R00420-M R00930-K R00930-M R00822-K R00822-M RA0RR0-K RA0RR0-M RA2CDG-K RA2CDG-K RA2CDG-M RA6A5T-K RA6A5T-M R02053-K R02053-M R01540-K R01540-M RA0M1F-K RA0M1F-M R15725-K R15725-M R1062-K R10072-K R10072-M R09378-K R09378-M RA7SE6-K RA7SE6-M R16102-K R16102-M

Others : Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS
ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Waxes:
The waxes comprise at least 20 wt. %
amorphous fraction and maximum 80 wt. %
crystalline fraction and are alkyleneglycol
esters; fatty acid alkanolamides; partial
glycerides; esters of polybasic, optionally OHsubstituted carboxylic acids with 6-22C fatty
alcohols; at least 24C fatty-alcohols, -ketones, aldehydes, -ethers and/or -carbonates; 16-30C
(hydroxylfatty acids; or ring-opened products
of 12-22C olefin epoxides with 12-22C fatty
alcohols and/or with 2-15C polyols with 2-10
OH groups.
Preferred Surfactants: The nonionic surfactants
are adducts of ethylene-/propylene oxides with
linear fatty alcohols, fatty acids, alkylphenols

linear fatty alcohols, fatty acids, alkylphenols or alkylamines; optionally ethoxylated alkyl-and/or alkenyl-oligoglycosides; adducts of ethylene oxide (EO) with optionally hydrogenated castor oil; partial esters of glycerol, sorbitol, polyglycerol, polyethyleneglycol, trimethylolpropane, pentaerythritol, sugar alcohols, alkyl glucosides or polyglucosides with fatty acids and/or hydroxyacids or EO adducts of such esters; mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid and fatty alcohols and/or of fatty acids, Me glucose and polyols; mono-, diand/or tri-alkylphosphates or their salts; wool wax alcohols; or glycerol carbonates. The amphoteric surfactants are alkyl-, alkylamido-, sulfo- or imidazolinium-betaines or aminopropionates or-glycinates, No anionic and/or cationic surfactants are present. Other Components: Also present are polyols comprising glycerol, alkyleneglycols, oligoglycerol mixtures, methylol compounds, lower alkyl glucosides, sugar alcohols, sugars, amino-sugars or dialcoholamines.
POLYMERS - Preferred Surfactants: The nonionic surfactants are adducts of ethylene-/propylene oxides with linear fatty-alcohols, fatty acids, alkylphenols or alkylamines; optionally ethoxylated alkyl- and/or alkenyloligoglycosides; adducts of ethylene oxide (EO) with optionally hydrogenated castor oil; partial esters of glycerol, sorbitol, polyglycerol, polyethyleneglycol, trimethylolpropane, pentaerythritol, sugar alcohols, alkyl glucosides or polyglucosides with fatty acids and/or hydroxyacids or EO adducts of such esters; mono-, di- and/or tri-PEG-alkylphosphates or their salts; wool wax alcohols; polysiloxane-polyalkyl-polyether copolymers or their derivatives; block copolymers; polymer emulsifiers; or polyalkylene glycols. No anionic and/or cationic surfactants are present.

Keyword Index Terms

[1] 0075-07101-CL; 0075-07102-CL; 0075-07103-CL; 0075-07104-CL; 0075-07105-CL; 0075-07108-CL; 0075-07107-CL; 0075-07106-CL; 0075-07109-CL; 4075-07109-CL; 4075-07109-CL; 4075-07-09-DIS; 243-0-0-DIS; 243-0-0-DIS; 196328-0-0-DIS; 313017-1-0-DIS; 503526-1-0-0-DIS; 107455-1-0-0-DIS; 107450-1-0-0-DIS; 107455-1-0-0-DIS; 107450-1-0-0-DIS; 107454-1-0-0-DIS; 96302-0-0-EX; 131855-0-0-0-EX; 146868-0-0-EX; 146869-0-0-0-EX

UP4

2003-09

UE4

2003-09; 2003-12; 2004-05; 2004-08

This Page Blank (uspto)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/056839 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 7/06, 7/50

A61K 7/00,

PCT/EP02/00125

(22) Internationales Anmeldedatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

9. Januar 2002 (09.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 02 005.8

18. Januar 2001 (18.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIEENDICK, Claus [DE/DE]; Robert-Wirich-Str. 21, 47807 Krefeld (DE). KOESTER, Josef [DE/DE]; Fährstr. 226, 40221 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PEARLESCENT AGENT

(54) Bezeichnung: PERLGLANZMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a pearlescent agent, containing the following (in relation to the total composition): (a) between 30 and 60 wt. % of waxes, which in relation to the total wax concentration have an amorphous portion of at least 15 wt. % and a maximum crystalline portion of 85 wt. %, with the proviso that the sum of the amorphous and crystalline portions amounts to 100 wt. %, (b) between 5 and 25 wt. % of amphoteric and/or non-ionic surfactants, with the proviso that the indicated quantities add up to 100 wt. %, optionally by adding water.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Perlglanzkonzentrat, enthaltend - bezogen auf die Gesamtzusammensetzung- (a) 30 bis 60 Gew.-% Wachse, die - bezogen auf die Gesamtwachskonzentration - aus mindestens 15 Gew.-% amorphem Anteil und höchstens 85 Gw.-% kristallinem Anteil bestehen, mit der Massgabe, dass die Summe aus amorphem und kristallinem Anteil 100. Gew.-% ergibt, (b) 5 bis 25 amphotere und/oder nichtionische Tenside, mit der Massgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser auf 100 Gew.-% ergänzen.



WO 02/056839 PCT/EP02/00125

Periglanzmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Perlglanzkonzentrat aus Wachsen und nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden, wobei die Wachse aus mindestens 15 Gew.-% amorphem Anteil und höchstens 85 Gew.-% kristallinem Anteil bestehen, sowie die Verwendung dieser Perlglanzkonzentrate in oberflächenaktiven Zubereitungen.

Stand der Technik

Perlglanzwachse werden aufgrund ihres optischen Erscheinungsbildes vielfach in kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoo u.a., eingesetzt. Um die Stabilität derartiger Perlglanzzubereitungen zu gewährleisten, müssen die Perlglanzwachse bei hohen Temperaturen (> 55 °C je nach Schmelzpunkte der eingesetzten Wachse) in die kosmetischen Formulierungen eingearbeitet werden oder Partikelgrössen von meist 5 bis 60 µm aufweisen. Weiterhin wurde beschrieben, dass ölhaltige kosmetische Zubereitungen lediglich durch Zusatz von Polymeren, wie beispielsweise Carbomer, oder anorganischen Trägern z.B. Bentonite hinsichtlich Separations- und Viskositätsverhalten stabilisiert werden können. Des weiteren sind aus dem Stand der Technik lediglich Perlglanzmittel mit niedriger Konzentration an Wachskörpern (in der Regel maximal 25 %) bekannt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, hochkonzentrierte Perlglanzmittel zur Verfügung zu stellen, die ölkörperhaltige kosmetische Zubereitungen unabhängig von der Teilchengrösse der Perlglanzkonzentrate und ohne Zusatz von Polymeren oder anorganischen Trägem stabilisieren und damit eine Separation, insbesondere bei höheren Lagertemperaturen, bzw. einen Viskositätsabfall vermeiden. Weiterhin soll eine Kaltverarbeitung diese Perlglanzkonzentrate in kosmetische Zubereitungen möglich sein.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Perlglanzkonzentrat, enthaltend – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung –

- (a) 30 bis 60 Gew.-% Wachse, die bezogen auf die Gesamtwachskonzentration aus mindestens 15 Gew.-% amorphem Anteil und höchstens 85 Gew.-% kristallinem Anteil bestehen, mit der Massgabe, dass die Summe aus amorphem und kristallinem Anteil 100 Gew.-% ergibt,
- (b) 5 bis 25 nichtionische und/oder amphotere Tenside,

mit der Massgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser auf 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Wachse, welche einen hohen Anteil an amorphen Partikeln aufweisen, hervorragend in Kombination mit nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden für die Herstellung von Perlglanzmitteln hoher Konzentration eignen. Besonders vorteilhaft ist, dass ölhaltige kosmetische Zubereitungen durch diese Perlglanzkonzentrate – ebenfalls bei hohen Lagertemperaturen – stabilisiert werden können und somit eine Separation vermeiden, ohne dass der Zusatz von Polymeren oder anorganischen Trägern erforderlich ist. Besonders vorteilhaft ist ebenfalls, dass die stabilisierende Wirkung der Konzentrate unabhängig von der Teilchengrösse der Partikel ist. Weiterhin kann die Einarbeitung der Perlglanzkonzentrate in kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen in der Kälte erfolgen.

Wachse

Als Wachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester; Fettsäurealkanolamide; Partialglyceride; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und/oder Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen; Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäuren und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Die Wachse, welche erfindungsgemäss als Komponente (a) in Frage kommen, bestehen – bezogen auf die Gesamtwachskonzentration – aus mindestens 15, vorzugsweise mindestens 17 bis 25 und insbesondere mindestens 35 Gew.-% amorphem bzw. sphärischem Anteil und aus höchstens

85, vorzugsweise aus höchstens 83 bis 75 und insbesondere aus höchstens 65 Gew.-% kristallinen Anteil, wobei die Summe aus amorphem und kristallinem Anteil 100 Gew.-% ergibt.

Der amorphe und kristalline Anteil des Wachses wird durch Auszählen unter einem Mikroskop, beispielsweise Olympus BX 50 mit angeschlossener Digitalkamera, Auflichtaufnahmen, ermittelt, d.h. auf Grundlage der erhaltenen Zahlen wird der prozentuale Anteil an amorphen und kristallinen Partikeln errechnet und entsprechend auf die eingesetzte Menge umgerechnet. Die mittlere Teilchengrösse (µm) kann nach den üblichen Methoden bestimmt werden, vorzugsweise jedoch mittels Malvern Zetasizer 3 (Firma Malvern) gemessen.

 Alkylenglycolester. Bei den Alkylenglycolestern handelt es sich üblicherweise um Monound/oder Diester von Alkylenglycolen, die der Formel (I) folgen,

$$R^1CO(OA)_qOR^2$$
 (I)

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO und A für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 1 bis 5 steht. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diester von Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Tri- ethylenglycol oder Tetraethylenglycol mit Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen als da sind: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethylenglycolmono- und/oder -distearat.

 Fettsäurealkanolamide. Fettsäurealkanolamide, die als Periglanzwachse in Frage kommen, folgen der Formel (II),

in der R³CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und B für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von Ethanolamin, Methylethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin, Methylpropanolamin und Dipropa-

nolamin sowie deren Mischungen mit Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Stearinsäureethanolamid.

Partialglyceride. Partialglyceride, die über Perlglanzeigenschaften verfügen, stellen Monound/oder Diester des Glycerins mit Fettsäuren, nämlich beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure,
Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen dar. Sie folgen der Formel (III),

in der R⁵CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R⁷CO, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall mit der Maßgabe steht, dass mindestens einer der beiden Reste R⁶ und R⁷ Wasserstoff darstellt. Typische Beispiele sind Laurinsäuremonoglycerid, Laurinsäurediglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuretriglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Talgfettsäuremonoglycerid, Talgfettsäurediglycerid, Behensäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Behensäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können.

• Mehrwertige Carbonsäure- und Hydroxycarbonsäureester. Als Perlglanzwachse kommen weiterhin Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen in Frage. Als Säurekomponente dieser Ester kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und insbesondere Bernsteinsäure sowie Äpfelsäure, Citronensäure und insbesondere Weinsäure und deren Mischungen in Betracht. Die Fettalkohole enthalten 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18

Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isostearylalkohol, Isostearylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Ester können als Voll- oder Partialester vorliegen, vorzugsweise werden Mono- und vor allem Diester der Carbon- bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Typische Beispiele sind Bernsteinsäuremono- und -dilaurylester, Bernsteinsäuremono- und -dicetearyl-ester, Bernsteinsäuremono- no- und -distearylester, Weinsäuremono- und -dilaurylester, Weinsäuremono- und -dicetearylester, Citronensäuremono-, -di- und -trilaurylester, Citronensäuremono-, -di- und -tricetearylester.

• Fettalkohole. Als weitere Gruppe von Perlglanzwachsen können langkettige Fettalkohole eingesetzt werden, die der Formel (IV) folgen,

in der R⁸ für einen linearen Alkylrest mit 24 bis 48, vorzugsweise 32 bis 36 Kohlenstoffatomen steht. Bei den genannten Stoffen handelt es sich in der Regel um Oxidationsprodukte langkettiger Paraffine.

• Fettketone. Fettketone, die als Komponente (a) in Betracht kommen, folgen vorzugsweise der Formel (V),

in der R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, dass sie in Summe mindestens 24 und vorzugsweise 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Ketone können nach Verfahren des Stands der Technik hergestellt werden, beispielsweise durch Pyrolyse der entsprechenden Fettsäure-Magnesiumsalze. Die Ketone können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein, vorzugsweise unterscheiden sich die beiden Reste R⁹ und R¹⁰ aber nur um ein Kohlenstoffatom und leiten sich von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen ab. Dabei zeichnet sich Stearon durch besonders vorteilhafte Perlglanzeigenschaften aus.

Fettaldehyde. Als Perigianzwachse geeignete Fettaldehyde entsprechen der Formel (VI),

R¹¹COH (VI)

in der R¹¹CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 24 bis 48, vorzugsweise 28 bis 32 Kohlenstoffatomen steht.

• Fettether. Als Periglanzwachse kommen ferner Fettether der Formel (VII) in Frage,

R12_O-R13 (VII)

in der R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, dass sie in Summe mindestens 24 und vorzugsweise 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Fettether der genannten Art werden üblicherweise durch saure Kondensation der entsprechenden Fettalkohole hergestellt. Fettether mit besonders vorteilhaften Perlglanzeigenschaften werden durch Kondensation von Fettalkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol erhalten.

Fettcarbonate. Als Komponente (a) kommen weiterhin Fettcarbonate der Formel (VIII) in Betracht,

R14O-CO-OR15 (VIII)

in der R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, dass sie in Summe mindestens 24 und vorzugsweise 32-bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Stoffe werden erhalten, indem man beispielsweise Dimethyl- oder Diethylcarbonat mit den entsprechenden Fettalkoholen in an sich bekannter Weise umestert. Demzufolge können die Fettcarbonate symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein. Vorzugsweise werden jedoch Carbonate eingesetzt, in denen R¹⁴ und R¹⁵ gleich sind und für Alkylreste mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen. Besonders bevorzugt sind Umesterungsprodukte von Dimethyl- bzw. Diethylcarbonat mit Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol und/ oder Erucylalkohol in Form ihrer Mono- und Diester bzw. deren technischen Mischungen.

Fettsäuren. Für diesen Zweck kommen aliphatische, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit 16 bis 30 Kohlenstoffen in Frage, wie beispielsweise Stearinsäure, Ce-

tylstearinsäure, Hydroxystearinsäure und Behensäure sowie deren technische Gemische.

 Epoxidringöffnungsprodukte. Bei den Ringöffnungsprodukten handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch säurekatalysierte Umsetzung von endständigen oder innenständigen Olefinepoxiden mit aliphatischen Alkoholen hergestellt werden. Die Reaktionsprodukte folgen vorzugsweise der Formel (iX),

in der R16 und R17 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R¹⁶ und R¹⁷ im Bereich von 10 bis 20 liegt und R18 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder den Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von α-Dodecenepoxid, α-Hexadecenepoxid, α-Octadecenepoxid, α-Eicosenepoxid, α-Docosenepoxid, i-Dodecenepoxid, i-Hexadecenepoxid, i-Octadecenepoxid, i-Eicosenepoxid und/oder i-Docosenepoxid mit Laurylalkohol, Kokosfettalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol. Vorzugsweise werden Ringöffnungsprodukte von Hexa- und/oder Octadecenepoxiden mit Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, Werden anstelle der Fettalkohole Polyole für die Ringöffnung eingesetzt, so handelt es sich beispielsweise um folgende Stoffe: Glycerin; Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton; technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%; Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit; Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid; Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit, Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose; Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Wachse in Mengen von 30 bis 60, vorzugsweise 35 bis 55 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung – enthalten.

Amphotere und/oder nichtionische Tenside

Als oberflächenaktive Stoffe können nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Perlglanzkonzentraten bei 5 bis 25 und vorzugsweise 7 bis 20 und insbesondere 10 bis 17 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung – liegt.

Als **nichtlonogene Tenside** kommen beispielsweise Verbindungen aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- > Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- > Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- > Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- ▶ Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;

- > Wollwachsalkohole;
- > Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- ➤ Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- > Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1,TR-2) von Goodrich;
- > Polyalkylenglycole sowie
- > Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriicinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat,

bitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

Als amphotere Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Im Sinne der Erfindung kommen amphotere Tenside aus der folgenden Gruppe in Frage:

Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen. Besonders geeignete amphotere Tenside sind Betaine, wie z.B. N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylmidazo-line mit jeweils bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders-bevorzugt ist das unter-der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Die erfindungsgemässen Perlglanzkonzentrate enthalten keine anionischen und/oder kationischen Tenside. Unter die Definition der anionischen und/oder kationischen Tenside fallen alle dem Fachmann bekannten anionischen und/oder kationischen Tenside. Die Verwendung dieser ionogen Tenside bei der Herstellung von Perlglanzkonzentraten bewirkt die Ausbildung überwiegend kristalliner Strukturen und es sind die beschriebenen hohen Wachskonzentrationen im Konzentrat durch den Zusatz von anionischen und/oder kationischen Tensiden nicht erreichbar.

Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoff-

atome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Vorzugsweise werden Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton eingesetzt.

-Die-erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Polyole in Mengen von 15-bis 50 vorzugsweise 32 bis 45 und insbesondere 36 bis 43 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung – enthalten.

Verfahren zur Herstellung des Perigianzwachses

Die Perlglanzkonzentrate werden erhalten, indem man die Wachse, die nichtionischen und/oder amphoteren Tenside und Wasser auf eine Temperatur von 70 bis 90 °C bzw. 15 bis 20 °C über den Schmelzpunkt der Wachskomponente(n) erhitzt und die erhaltene Emulsion/Dispersion unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlt. Während des Abkühlens kristallisieren die Wachse aus und

die erhaltene Dispersion mit den fein auskristallisierten Wachspartikeln weist einen Perlglanzeffekt auf. Bei Einarbeiten von 0,25 bis 6, vorzugsweise 0,4 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-% des beschriebenen Perlglanzkonzentrates durch einfaches Einrühren in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, vorzugsweise tensidhaltige Reinigungsmittel, bei Raumtemperatur weisen diese ebenfalls einen stabilen Perlglanzeffekt auf.

Die bei der oben beschriebenen Herstellung des erfindungsgemässen Perlglanzkonzentrates gebildete Kristallstruktur wird durch Einarbeitung in kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, welche als weitere Komponente Anion- oder Kationtenside enthalten. Weiterhin wird die Stabilisierung zusätzlich eingebrachter Ölkörper in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen unterstützt.

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die erfindungsgemässen Perlglanzkonzentrate können in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, vorzugsweise tensidhaltige Reinigungsmittel, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Gele, Lotionen und Emulsionen verwendet werden. Die erfindungsgemässen Perlglanzkonzentrate werden in diesen Zubereitungen in Mengen von 0,25 bis 6 %, vorzugsweise 0,4 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung – eingesetzt.

Diese Zubereitungen können femer als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe weitere Tenside, Ölkörper, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Siliconverbindungen, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Die erfindungsgemässen Perlglanzwachse vermögen durch ihren hohen Anteil an amorphen Kristallen kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, welche Ölkörper, vorzugsweise Silikonöle, enthalten, in der Formulierung zu stabilisieren. Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung auf die Verwendung der erfindungsgemässen Perglanzkonzentrate zur Stabilisierung von Ölkörpern gerichtet.

13

<u>Ölkörper</u>

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C6-C13-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylerucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenylerucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylerucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C₁₈-C₃₈-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C6-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C6-C22-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C2-C12-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C6-C22-Fettalkoholcarbonate, wie z.B. Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C6-C22-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische-oder unsymmetrische-Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z.B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht. Vorzugsweise werden Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Siliconöle wie Dimethicone oder Dimethiconol bzw deren Mischungen eingesetzt.

Tenside

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische (siehe oben), kationische und/oder amphotere (siehe oben) Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 5 bis 25 und vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% liegt. Die nichtionischen und/oder amphoteren Tenside des Perlglanzkonzentrates können mit denen, welche in den kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen enthalten sind, identisch sein. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkyisulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (Insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucoronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Konsistenzgeber und Verdickungsmittel

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile

Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, femer höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpymolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Tri-methylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammonium-chlorid.

Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Stabilisatoren

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. –ricinoleat eingesetzt werden.

Siliconverbindungen

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid-und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm.Toll. 91, 27 (1976).

UV-Lichtschutzfilter und Antioxidantien

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- > 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- ▶ 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäure-amylester;
- ➤ Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- > Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- ➤ Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- > Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- > Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Tri-azon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- > Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- > Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- > 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- > Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- > Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydi-

benzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders günstige Kombinationen bestehen aus den Derivaten des Benzoylmethans,, z.B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene) in Kombination mit Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimtsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimtsäureisoamylester. Vorteilhaft werden derartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

Neben den genannten löstichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlöstiche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind Insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautoflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) sowie Parfümerie und Kosmetik 3 (1999), Seite 11ff zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-,

Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis µmol/kg), femer (Metall)-Chelatoren (z.B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Āpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-Apalmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Biogene Wirkstoffe

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Deodorantien und keimhemmende Mittel

Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren. Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4 dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether

(Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-lod-2-propinylbutylcarbamat, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Famesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat. Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder –phosphate, wie beispielsweise Lanosterin–, Cholesterin–, Campesterin–, Stigmasterin– und Sitosterinsulfat bzw. –phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Hydroxycarbnonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, dass dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfumöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättem, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzem, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe, Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert,-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- > adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- > nichtionische Emulgatoren,
- > Coemulgatoren,
- > Konsistenzgeber,
- ➤ Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
- > nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminium-chlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachloro-hydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorohydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

> entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,

- > synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- > öllösliche Parfümöle.

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

Filmbildner

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

<u>Antischuppenwirkstoffe</u>

Als Antischuppenwirkstoffe kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimythylpentyl)-2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{-4-[2-(2.4-dichlorphenyl) r-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphe-nyl}piperazin, Ketoconazol, Elubiol, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyehtylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizinolpolyehtoxylat, Schwfel-teer Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanolamid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion / Dipyrithion-Magnesiumsulfat in Frage.

Quellmittel

Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Insekten-Repellentien

Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage

Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhinbitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Kojisäure. Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

Hydrotrope

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- > Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- > technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- > Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- > Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- > Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- > Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- > Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- > Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Parfümöle

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen A-__nethol,_Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenől, Zimtblätteről, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenől, Vetiveről, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral. Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylalycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilliat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

<u>Farbstoffe</u>

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 5,3 bis 32, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen.

Beispiele

Die Perlglanzkonzentrate werden erhalten, indem man die Wachse, die nichtionischen und/oder amphoteren Tenside und Wasser auf eine Temperatur von 70 bis 90 °C erhitzt und die erhaltene Emulsion/Dispersion unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlt. Während des Abkühlens kristallisieren die Wachskomponenten aus und die erhaltene Dispersion mit den fein auskristallisierten Wachpartikeln weist einen Perlglanzeffekt auf.

Der amorphe und kristalline Anteil des Wachses wurde durch Auszählen am Mikroskop (Olympus BX 50 mit angeschlossener Digitalkamera, Auflichtaufnahmen, x+/- 1,5 %) bestimmt und entsprechend auf die eingesetzte Menge umgerechnet. Die mittlere Teilchengrösse (µm) wurde mittels Malvern Zetasizer 3, Fa Malvern gemessen.

Tabelle 1: Perigianzkonzentrat - Mengenangaben in Gew.-% Aktivsubstanz -

Zusammensetzung	1	2.	3	vi*	V2	V3.	VA ⁷ 2.
Glycoldistearat (EGDS)	40	40	40	40	22	25	18
Natriumlaurethsulfat	-	-		6	•	10	3
Cocamidoproylbetaine	6	3	-	-	6	3	3
Laureth 4	8		5	8	8	-	-
Laureth 10	2	-	-	2	2	5	-
Cococglucosid	-	12	7	-	<u> </u>	-	6
Glycerin	-	0,5	0,5	-		0,5	0,5
Wasser	Ad 100					···	
Wachszusammensetzu	ng (Gew%	6)		,		,	
Kristalline Anteil	33 (83)	31 (78)	30 (75)	38 (95)	21 (95)	24 (96)	18 (100)
Amorphe Anteil	6 (17)	9 (22)	10 (25)	2 (5)	1 (5)	1 (4)	
Mittlere Partikelgrösse	12	13	12	12	12	12	12

Die in Tabelle 1 erfindungsgemässen Perlglanzkonzentrate 1 und 3 sowie ein erfindungsgemässes Perlglanzkonzentrat V1 wurden in kosmetische Formulierungen mit Ölkörpern eingesetzt. Die Stabilität dieser Zubereitungen wurde nach einer Lagerung von 6 Wochen bei 25 °C beurteilt (ok = stabil, trennt = Phasentrennung) und die Viskosität (Brookfield, Spindel 5, 20 °C, 10 RPM, pas) nach 2 Stunden und 6 Wochen bei 20 °C gemessen. In der Rezeptur V5 wurde das Perlglanzkonzentrat und der Ölkörper (Silikonöl) bei 70 °C in die Tensidphase eingearbeitet. Bei den anderen Rezepturen wurden die Perlglanzkonzentrate bei Raumtemperatur in die Formulierung eingearbeitet.

<u>Tabelle 2:</u> Kosmetische Zubereitungen mit Perigianzkonzentraten Tabelle 1 – Mengenangaben in Gew.-% Aktivsubstanz –

Zusammensetzung (INCI)	V1 **	V2	V3 &	V4	/5	V6	V7		2	3
Texapon NSO Sodium Laureth Sulfate	20	20	20	20	0	20	20	20	20	20
Plantacare 818 Coco Glucosides	5,0	5,0	5,0	5,0	,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Dehyton PK 45 Cocamidopropyl Betaine	20	20	20	20	10	20	20	20	20	20
Cetiol HE PEG-7 Glyceryl Coccate	0,5	0,5	0,5	0,5	,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nutrilan I Hydrolyzed Collagen	1,0	1,0	1,0	1,0	,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Periglanzkonzentrat 1				-				1,75	<u> </u>	
Periglanzkonzentrat 3	-		-						1,75	1,75
Periglanzkonzentrat V1	-	-	-	-	,75	1,75	•		<u> </u>	
Periglanzkonzentrat V2	-	-	-	-		-	1,75		<u> </u>	
Dimeticone	-	0,7	-	0,7_	,7	0,7	0,7	0,7	<u> </u>	0,7
Dimeticononol	-	-	0,7]-					0,7	
Carbomer	-	-	-	0,5	,2	-	-	}	<u> </u>	<u> </u>
Arlypon F Laureth-2	1,6	1,6	1,6	1,6	,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Sodium Chloride	0,5	D,5	0,5	0,5	,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Stabilität 6 Wochen, 25°C	ok	rennt	trennt	ok	k	Trennt	trennt	þk	ok	ok
Viskosität										
2 h, 20 °C	7,0	2,4	2,2	5,8	} ,8	2,7	2,9	1,8	5,9	5,0
6 Wochen, 20 °C	7,1	<u> </u>	·	5,7	.7	<u> -</u>	<u> </u>	4,8	5,7	4,8

Patentansprüche

- 1. Perlglanzkonzentrat, enthaltend bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
 - (a) 30 bis 60 Gew.-% Wachse, die bezogen auf die Gesamtwachskonzentration aus mindestens 15 Gew.-% amorphem Anteil und h\u00f6chstens 85 Gew.-% kristallinem Anteil bestehen, mit der Massgabe, dass die Summe aus amorphem und kristallinem Anteil 100 Gew.-% ergibt,
 - (b) 5 bis 25 nichtionische und/oder amphotere Tenside,

mit der Massgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser auf 100 Gew.-% ergänzen.

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Wachse enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylenglycolestern, Fettsäurealkanolamiden, Partialglyceriden, Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettalkoholen, Fettketonen, Fettaldehyden, Fettethern und/oder Fettcarbonaten, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen; Ringöffnungsprodukten von Ole-finepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.
- Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie nichtionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Anlagerungsprodukten von Ethylen-Propylenoxid an lineare Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole sowie Alkylamine; Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und deren ethoxylierte Analoga; Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit Fettsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren sowie deren Addukte mit Ethylenoxid; Partialester von Polyglycerin, Polyethylenglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden mit Fettsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren sowie deren Addukte mit Ethylenoxid; Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren, Methylglucose und Polyolen; Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEGalkylphosphate und deren Salze; Wollwachsalkohole; Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate; Block-Copolymere; Polymeremulgatoren; Polyalkylenglycole sowie Glycerincarbonat.

- 4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie amphotere Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.
- 5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente Polyole enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerin, Alkylenglycolen, technischen Oligoglyceringemischen, Methylolverbindungen, Niedrigalkylglucosiden, Zuckeralkoholen, Zuckern, Aminozuckern und Dialkoholamine.
- 6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wachse aus mindestens 20 Gew.-% amorphem Anteil und höchstens 80 Gew.-% kristallinem Anteil bestehen.
- 7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine anionischen und/oder kationischen Tenside enthalten.
- 8. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend 0,25 bis 6 Gew.-% eines Perlglanzkonzentrates nach Anspruch 1.
- 9. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.
- 10. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 zur Stabilisierung von Ölkörpern.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



| 1212 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214 | 1214

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/056839 A3

(51) Internationale Patentklassifikation?: 7/06, 7/50

A61K 7/00,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/00125

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. Januar 2002 (09.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 02 005.8

18. Januar 2001 (18.01.2001) D

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIEENDICK, Claus

[DE/DE]; Robert-Wirich-Str. 21, 47807 Krefeld (DE). **KOESTER, Josef** [DE/DE]; Fährstr. 226, 40221 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 2. Ok

Oktober 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PEARLESCENT AGENT

(54) Bezeichnung: PERLGLANZMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a pearlescent agent, containing the following (in relation to the total composition): (a) between 30 and 60 wt. % of waxes, which in relation to the total wax concentration have an amorphous portion of at least 15 wt. % and a maximum crystalline portion of 85 wt. %, with the proviso that the sum of the amorphous and crystalline portions amounts to 100 wt. %, (b) between 5 and 25 wt. % of amphoteric and/or non-ionic surfactants, with the proviso that the indicated quantities add up to 100 wt. %, optionally by adding water.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Perlglanzkonzentrat, enthaltend - bezogen auf die Gesamtzusammensetzung- (a) 30 bis 60 Gew.-% Wachse, die - bezogen auf die Gesamtwachskonzentration - aus mindestens 15 Gew.-% amorphem Anteil und höchstens 85 Gw.-% kristallinem Anteil bestehen, mit der Massgabe, dass die Summe aus amorphem und kristallinem Anteil 100 Gew.-% ergibt, (b) 5 bis 25 amphotere und/oder nichtionische Tenside, mit der Massgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser auf 100 Gew.-% ergänzen.



International Application No PCT/EP 02/00125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/00 A61K A61K7/06 A61K7/50 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages X WO 97 13498 A (RHONE POULENC INC) 1-10 17 April 1997 (1997-04-17) page 10, line 11 - line 19; claims 1-; example 1 X WO 98 38973 A (RHODIA) 1-10 11 September 1998 (1998-09-11) claims 1,11-14,27; examples 1 - 10X EP 0 569 843 A (HOECHST AG) 18 November 1993 (1993-11-18) claims; examples EP 0 158 174 A (HOECHST AG) 1 - 10X 16 October 1985 (1985-10-16) page 3, line 17 - line 26; claims; examples Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. X Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 16/12/2002 28 November 2002 **Authorized officer** Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Minas, S Fax: (+31-70) 340-3016

International Application No
PCT/EP 02/00125

		PC1/EP 02/00125
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 294 894 A (PROCTER & GAMBLE) 14 December 1988 (1988-12-14) page 7, line 10 - line 32 page 7, line 52 - line 57 page 8, line 3; claims 1,3; example VIA	1-10
A	US 2 730 452 A (JOHNSTON ROBERT W B ET AL) 10 January 1956 (1956-01-10) the whole document	1-10
A	US 5 804 540 A (TSAUR LIANG SHENG ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) column 11, line 30 -column 12, line 33; claims 1,2,10; example 14; table 2	1-6,9
A	WO 99 09944 A (ANSMANN ACHIM ;FABRY BERND (DE); HENKEL KGAA (DE); KAWA ROLF (DE);) 4 March 1999 (1999-03-04) page 4, paragraph 2 -page 5, paragraph 2 page 6, paragraph 3 -page 11, paragraph 1; claims 1,6,7	1-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200021 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2000-245455 XP002222652 & RU 2 124 885 C (SHCHETKINA N I), 20 January 1999 (1999-01-20) abstract	1-10

International application No.
PCT/EP02/00125

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inter	mational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. X	Claims Nos.: 1-10 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
	see supplemental sheet FURTHER INFORMATIONS PCT/ISA/
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	mational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	·
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I.2

Claims: 1-10

The current Claims 1-10 relate to products/compounds characterised by a desirable characteristic, namely the desired polymorphous state of a solid, here, specifically, the amorphous and crystalline portions of a wax. The claims therefore encompass all products that have this characteristic, but the application provides support by the description (PCT Article 5) for only a limited number of such products. In the present case, the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought.

Moreover, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the products/compounds by the desired result. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore the search was directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported or disclosed in the above sense, that is those products which contain glycol distearate (EGDS) together with non-ionic and/or amphoteric surfactants, and, in addition, the general inventive concept of the application.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

International Application No
PCT/EP 02/00125

					CITER	02/00125
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9713498	A	17-04-1997	AU	7439496	A	30-04-1997
			CA	2234550	A1	17-04-1997
			EP	0862413		09-09-1998
			JP	11513668		24-11-1999
			WO	9713498	A1	17-04-1997
WO 9838973	Α	11-09-1998	AU	6690598		22-09-1998
			BR	9808183		16-05-2000
			EP	0967962		05-01-2000
			JP	2001514627		11-09-2001
			US WO	6165955 9838973		26-12-2000 11-09-1998
				9030973		11-09-1990
EP 0569843	Α	18-11-1993	AT	130362 59300931		15-12-1995 21-12-1995
			DE Ep	0569843		18-11-1993
•			ES	2081657		01-03-1996
			JP	6032731		01-03-1990
			US	5403508		04-04-1995
EP 0158174	Α	16-10-1985	DE	3411328		10-10-1985
			AR	241025		30-04-1991
			BR	8501397		26-11-1985 19-07-1988
		·	CA DE	1239252 3560112		07-05-1987
			DK	138385		29-09-1985
			EP	0158174		16-10-1985
			ĴΡ	1908463		24-02-1995
			ĴΡ	6035593		11-05-1994
			JΡ	60219298		01-11-1985
			US	4654163	Α	31-03-1987
EP 0294894	Α	14-12-1988	US	4913828	A	03-04-1990
•			DK	318288		11-12-1988
			EP	0294894		14-12-1988
			FI	882742		11-12-1988
			JP	1085368	A 	30-03-1989
US 2730452	A	10-01-1956	NONE			
US 5804540	Α	08-09-1998	AU	720724		08-06-2000
			AU	6291998		03-08-1998
			BR	9714270		18-04-2000
			CN WO	1248909 9830202		29-03-2000 16-07-1998
			WO EP	0957898		24-11-1999
			HU	0001533		28-09-2000
			JP	2001507710		12-06-2001
			PL	334448		28-02-2000
			ZA	9800132		08-07-1999
WO 9909944	Α	04-03-1999	DE	19736906	A1	04-03-1999
			DE	19741911	C1	14-01-1999
			DE	19810888		14-10-1999
			AT	227702		15-11-2002
			AU	8807698		22-02-1999
			AU	9263198		16-03-1999 16-03-1999
			AU	9435498	M	10-02-1223

International Application No PCT/EP 02/00125

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9909944 A		CA	2301507	A1	04-03-1999
		DE	59803990	D1	06-06-2002
		WO	9906518	A1	11-02-1999
		WO	9909943	A1	04-03-1999
		WO	9909944	A1	04-03-1999
		WO	9910468	A1	04-03-1999
		WO	9910457		04-03-1999
		WO	9909940		04-03-1999
		WO	9910463		04-03-1999
		WO	9910458		04-03-1999
		WO	9910460		04-03-1999
		WO	9910309		04-03-1999
		WO	9910469		04-03-1999
		WO	9910471	–	04-03-1999
		WO	9910470		04-03-1999
		WO	9909938		04-03-1999
		WO	9910319		04-03-1999
		WO	9910461		04-03-1999
		WO	9909935		04-03-1999
		WO	9910459		04-03-1999
		MO	9909942		04-03-1999
		EP	1007613		14-06-2000
		EP	1007619		14-06-2000
		EP	1007614		14-06-2000
		EP	1007500		14-06-2000
		EP	1006992		14-06-2000
		EP	1007508		14-06-2000
		EP	1007620		14-06-2000
		JP	2001513535	Ţ	04-09-2001
		JP	2001514160		11-09-2001
		JP	2001514166		11-09-2001
		JP	2001514302		11-09-2001
		JP	2001514306	Ţ	11-09-2001
		JP	2001514307		11-09-2001
		US US	6300297		09-10-2001
		US US	6235696		22-05-2001 22-05-2001
		U3	6235913	DT	22-05-2001
RU 2124885 C	20-01-1999	RU	2124885	C1	20-01-1999

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 A61K7/00 A61K7/06 A61K7/06 A61K7/50 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile X WO 97 13498 A (RHONE POULENC INC) 1-10 17. April 1997 (1997-04-17) Seite 10, Zeile 11 - Zeile 19; Ansprüche 1-: Beispiel 1 X WO 98 38973 A (RHODIA) 1-10 11. September 1998 (1998-09-11) Ansprüche 1,11-14,27; Beispiele

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

EP 0 569 843 A (HOECHST AG)

EP 0 158 174 A (HOECHST AG)

16. Oktober 1985 (1985-10-16)

Seite 3, Zeile 17 - Zeile 26; Ansprüche;

Ansprüche; Beispiele

18. November 1993 (1993-11-18)

Slehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

Beispiele

- "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdalum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben isl

1-10

1 - 10

- Veröffenllichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkelt beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 16/12/2002 28. November 2002 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Minas, S

X

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/00125

		/EP 02/00125
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tei	ile Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 294 894 A (PROCTER & GAMBLE) 14. Dezember 1988 (1988-12-14) Seite 7, Zeile 10 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 52 - Zeile 57 Seite 8, Zeile 3; Ansprüche 1,3; Beispiel VIA	1-10
A	US 2 730 452 A (JOHNSTON ROBERT W B ET AL) 10. Januar 1956 (1956-01-10) das ganze Dokument	1-10
A	US 5 804 540 A (TSAUR LIANG SHENG ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) Spalte 11, Zeile 30 -Spalte 12, Zeile 33; Ansprüche 1,2,10; Beispiel 14; Tabelle 2	1-6,9
A	WO 99 09944 A (ANSMANN ACHIM ;FABRY BERND (DE); HENKEL KGAA (DE); KAWA ROLF (DE);) 4. März 1999 (1999-03-04) Seite 4, Absatz 2 -Seite 5, Absatz 2 Seite 6, Absatz 3 -Seite 11, Absatz 1; Ansprüche 1,6,7	1-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200021 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2000-245455 XP002222652 & RU 2 124 885 C (SHCHETKINA N I), 20. Januar 1999 (1999-01-20) Zusammenfassung	1-10

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/00125

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nIcht verpflichtet ist, nämlich
2. X Ansprüche Nr. 1-10 well sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. Ansprüche Nr. well es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-10

Die geltenden Patentansprüche 1-10 beziehen sich auf Produkte, bzw. Verbindungen, die durch eine erstrebenswerte Eigenschaft charakterisiert werden, nämlich aufgrund der erwünschten polymorphen Zustandes eines Feststoffes, hier im konkreten Fall also die amorphen und kristallinen Anteile eines Wachses betreffend.

Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte, die eine solche Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine einzige Verbindung liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Dessen ungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, die Produkte, bzw. Verbindungen über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich solche Produkte betreffend, die Glycoldistearat (EGDS) zusammen mit nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden enthalten, sowie weiterhin die der Anmeldung zugrunde liegende allgemeine erfinderische Idee.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Internationales Aldenzeichen
PCT/EP 02/00125

lm Re	echerchenbericht		Datum der		Mitglied(er) der	Datum der
	rtes Patentdokument		Veröffentlichung		Patentfamilie	Veröffentlichung
WO	9713498	Α	17-04-1997	AU	7439496 A	30-04-1997
				CA	2234550 A1	17-04-1997
				EP	0862413 A1	09-09-1998
				JP	11513668 T	24-11-1999
				WO	9713498 A1	17-04-1997
WO	9838973	Α	11-09-1998	AU	6690598 A	22-09-1998
				BR	9808183 A	16-05-2000
				EP	0967962 A1	05-01-2000
				JP	2001514627 T	11-09-2001
				US	6165955 A	26-12-2000
				WO	9838973 A1	11-09-1998
EP	0569843	Α	18-11-1993	AT	130362 T	15-12-1995
				DE	59300931 D1	21-12-1995
				EP	0569843 A1	18-11-1993
				ES	2081657 T3	01-03-1996 08-02-1994
				JP	6032731 A	04-04-1995
				US 	5403508 A	
EP	0158174	Α	16-10-1985	DE	3411328 A1	10-10-1985
				AR	241025 A1	30-04-1991
				BR	8501397 A	26-11-1985
				CA	1239252 A1	19-07-1988
				DE	3560112 D1	07-05-1987
				DK	138385 A ,B,	
				EP	0158174 A1	16-10-1985
				JP	1908463 C	24-02-1995
				JP	6035593 B	11-05-1994 01-11-1985
				JP US	60219298 A 4654163 A	31-03-1987
	0204004		14-12-1988		4913828 A	03-04-1990
EP	0294894	Α	14-12-1900	US DK	318288 A	11-12-1988
				EP	0294894 A2	14-12-1988
				FI	882742 A	11-12-1988
				JP	1085368 A	30-03-1989
US	2730452	Α	10-01-1956	KEIN	E	
					720724 B2	08-06-2000
บร	5804540	Α	08-09-1998	AU AU	6291998 A	03-08-1998
				BR	9714270 A	18-04-2000
				CN	1248909 A	29-03-2000
				WO	9830202 A1	16-07-1998
				EP	0957898 A1	24-11-1999
				HÜ	0001533 A2	28-09-2000
				JP	2001507710 T	12-06-2001
				PL	334448 A1	28-02-2000
				ZA	9800132 A	08-07-1999
WO	9909944		04-03-1999	DE	19736906 A1	04-03-1999
				DE	19741911 C1	14-01-1999
				DE	19810888 A1	14-10-1999
				AT	227702 T	15-11-2002
				AU	8807698 A	22-02-1999
				AU	9263198 A 9435498 A	16-03-1999 16-03-1999
				AU	UZIKKZUN A	10-03-1444

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/00125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9909944 A	<u></u>	CA	2301507 A1	04-03-1999
NO 3303344		DE	59803990 D1	06-06-2002
		WO	9906518 A1	11-02-1999
		WO	9909943 A1	04-03-1999
		WO	9909944 A1	04-03-1999
		WO	9910468 A1	04-03-1999
		WO	9910457 A1	04-03-1999
		WO	9909940 A1	04-03-1999
		WO	9910463 A1	04-03-1999
		WO	9910458 A1	04-03-1999
		WO	9910460 A1	04-03-1999
		WO	9910309 A1	04-03-1999
		WO	9910469 A1	04-03-1999
		WO	9910471 A1	04-03-1999
		WO	9910470 A1	04-03-1999
		WO	9909938 A1	04-03-1999
		WO	9910319 A1	04-03-1999
		WO	9910461 A1	04-03-1999
		WO	9909935 A2	04-03-1999
		WO	9910459 A1	04-03-1999
		WO	9909942 A1	04-03-1999
		EP	1007613 A1	14-06-2000
		EP	1007619 A1	14-06-2000
		EP	1007614 A1	14-06-2000
		ΕP	1007500 A1	14-06-2000
		EP	1006992 A1	14-06-2000
		ΕP	1007508 A1	14-06-2000
		EP	1007620 A1	14-06-2000
		JP	2001513535 T	04-09-2001
		JP	2001514160 T	11-09-2001
		JP	2001514166 T	11-09-2001
		JP	2001514302 T	11-09-2001
		JP	2001514306 T	11-09-2001
		JP	2001514307 T	11-09-2001
		US	6300297 B1	09-10-2001
		US	6235696 B1	22-05-2001
		US	6235913 B1	22-05-2001
RU 2124885 C	20-01-1999	RU	2124885 C1	20-01-1999